Spaltungserscheinungen bei Trichlormethyl-X-Carbinolen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen : : : Vorgelegt von

Christian Diebel
aus Mainz.

Göttingen 1914.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 1914.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

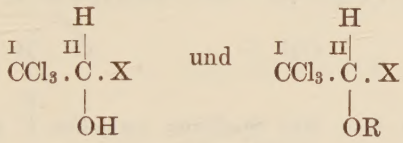
Meiner Mutter

und dem

Andenken meines Vaters.

Vorliegende Arbeit wurde im Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen von Mai 1912 bis Januar 1914 auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. A. Kötz ausgeführt.

Die Untersuchungen vorliegender Arbeit beziehen sich auf Trichlormethyl-X-carbinole (Trichlor-I-Hydroxyl-X-II-Verbindungen) und deren Ester, denen die Formelbilder:



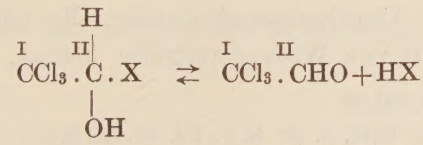
entsprechen. Als Beispiele seien angeführt Trichlormethylphenylcarbinol $CCl_3 . CH . OH . C_6H_5$, Chloralurethan $CCl_3CH . OH . NH . CO . OC_2H_5$ und Acetyltrichlormilchsäure $CCl_3 . CH . (OCOCH_3)COOH$.

Sie wurden auf ihr Verhalten bei Einwirkung

1) von Wärme bei verschiedenen Drucken,
2) von tertiären Basen und deren Lösungen in organischen Stoffen und
3) von Hydroxylionen enthaltenden Lösungen hin untersucht.

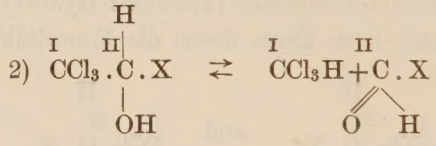
Für den Verlauf der Reaktionen waren insbesondere folgende Richtlinien in Betracht zu ziehen:

Da Chloralhydrat $CCl_3CH . OH . OH$ in Dampfform in Chloral und Wasser dissoziert, so war von vornherein mit der Chloralabspaltung zu rechnen:



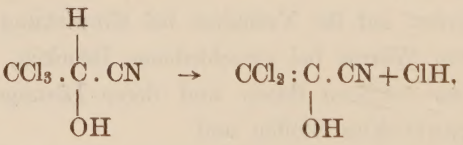
Das Auftreten einer derartigen Dissoziation ist bereits beim Chloralurethan [1]) seit langem bekannt. Chloral ist ja auch der Ausgangsstoff aller dieser Trichlor-I-Hydroxyl-II-X-Verbindungen.

Da solche Stoffe anderseits aus Aldehyden und Chloroform aufgebaut werden können, war auch eine Abspaltung von Chloroform in Betracht zu ziehen:



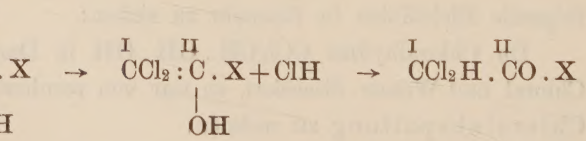
Hierbei würde also eine Spaltung zwischen $\overset{I}{C}$ und $\overset{II}{C}$ stattfinden.

Drittens lag noch die Möglichkeit vor, daß sich Chlorwasserstoff abspaltet unter Bildung von Dichlorketen- (bezw. -Keton-)derivaten, z. B. beim Chloralcyanhydrin [2]):



$$CCl_2 : C . OH . CN \rightarrow CCl_3H . CO . CN,$$

allgemein:



Zu den Abspaltungserscheinungen, die schon bei der Abwesenheit von Wasser verlaufen können, treten zwei

1) Ber. 7, 631/32.

2) Kötz u. Otto, J. pr. N. F. Bd. 88, 531 ff.

Erscheinungen, für deren Zustandekonmmen dessen Anwesenheit Bedingung ist:

Erstens Hydrolyse zwischen $\overset{I}{C}$ und $\overset{II}{C}$ nach vorausgegangener Chloralabspaltung (Fall 1).

Zweitens Hydrolyse zwischen $\overset{I}{C}$ und Cl.

Für den ersten Fall, die $\overset{I}{C}/\overset{II}{C}$-Hydrolyse, die sich uns theoretisch durch die Formelbilder darstellt:

$$4)\quad \overset{I}{C}Cl_3 . \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{II}{C}}} . X \begin{array}{l} \nearrow\ a)\ \overset{I}{C}Cl_3 . \overset{II}{C}HO + HX \rightarrow + H_2O \\ \searrow\ b)\ \begin{array}{l|l} \overset{I}{C}Cl_3 . & \overset{II}{C}HO \\ H & OH \end{array} \end{array}$$

finden wir ein Beispiel in dem Zerfall des Choralhydrats in Chloroform $CHCl_3$ und Ameisensäure $H . C : O \diagdown OH$.

Die zweite Art von Hydrolyse, die allgemein nach der Gleichung:

$$5)\quad \overset{I}{C}Cl_3 . \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{II}{C}}} . X + 2 H_2O \rightarrow \overset{I}{C}OOH . \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{II}{C}}} . X + 3 HCl$$

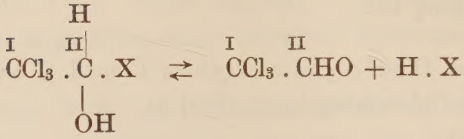
vor sich geht, liegt vor bei der Bildung von Tartronsäure [1]) aus Trichlormilchsäureester.

Ich hatte also mit folgenden Erscheinungsmöglichkeiten zu rechnen:

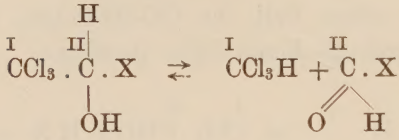
---

1) B. 18, 753 ff.

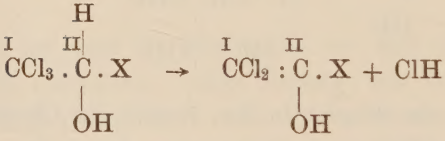
1) mit Abspaltung von Chloral



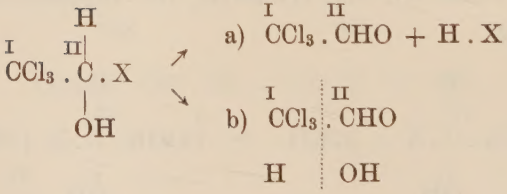
2) mit Abspaltung von Chloroform



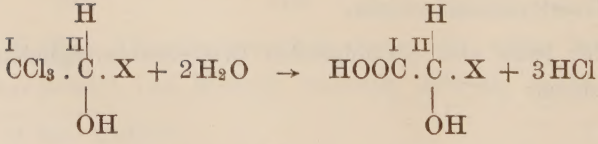
3) mit Chlorwasserstoffabspaltung



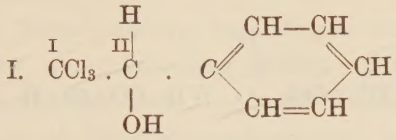
4) mit Hydrolyse zwischen $\overset{I\,II}{C/C}$



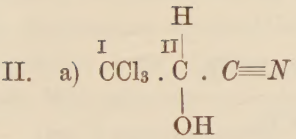
5) mit Hydrolyse zwischen $\overset{I}{C/Cl}$



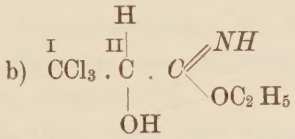
Meine Untersuchungen erstrecken sich auf folgende organische Trichlor-Oxy-Verbindungen



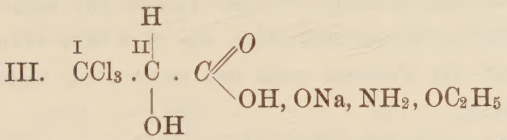
Trichlormethylphenylcarbinol,



Chloralcyanhydrin,

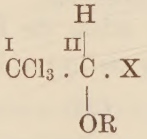


Trichlormilchsäureimidoäther,



Trichlormilchsäure, -Natriumsalz, -Amid, -Ester.

Hier schließen sich an die Versuchsergebnisse einiger Vertreter vom Typus:

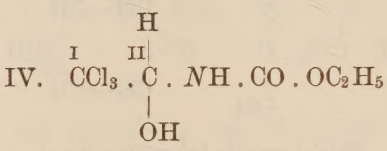


$CCl_3 . CH . (OCOCH_3) . CN$ Acetylchloralcyanhydrin.

$CCl_3 . CH . (OCOCH_3) . COOH$ Acetyltrichlormilchsäure.

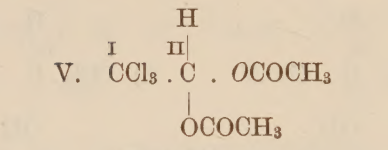
$CCl_3 . CH . (OCOC_6H_5) . C_6H_5$ Benzoylverbindung des Trichlormethylphenylcarbinols.

Als Vorarbeiten für Untersuchungen nach anderer Richtung sind einige Versuche angestellt worden mit folgenden Typen:



IV. $CCl_3 . C(OH)(H) . NH . CO . OC_2H_5$

Chloralurethan



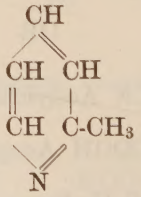
V. $CCl_3 . C(OCOCH_3)(H) . OCOCH_3$

Chloraldiacetat.

Als zu beantwortende Fragen kamen für meine Arbeit in Betracht: inwieweit beeinflußt die Art der Gruppe X den Verlauf der Prozesse nach den unter 1—5 angegebenen Richtungen?

In den ersten drei Fällen von Körpertypen (I-III) ist X eine Gruppe, in der ein *C*-Atom mit dem C-Atom (II) verbunden ist; in den Typen IV und V übernimmt ein *N*-, bezw. *O*-Atom diese Verbindung.

Es interessierte vor allem die Frage, ob die Carbimgruppe (-(H)C=N-), wie sie uns z. B. beim α-Methylpyridin,

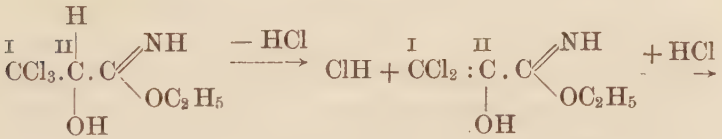


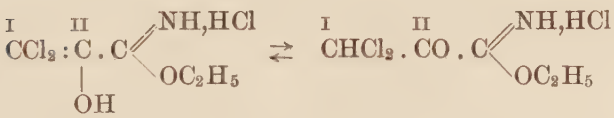
bei dem die Methylgruppe reaktionsfähig ist, entgegentritt, hier die Rolle einer reaktivierenden Gruppe spielt oder nicht,

und inwiefern der geringere Grad von Ungesättigtheit, was wohl einem geringeren Grad von freier Energie gleichzusetzen ist, Einfluß ausübt.

Was die Erschließung von Wegen zur Bildung sowohl bekannter wie unbekannter Körper anbelangt, so ist darüber zu sagen, daß durch Abbau die Trichlor-I-hydroxyl-II-Verbindungen in Dichlorketoverbindungen (und dann die Dichlor-I-hydroxyl-II-Verbindungen in Monochlorketoverbindungen) verwandelt werden sollten. Diese Methode versprach die Gewinnung einheitlicherer Halogenprodukte, als sie umgekehrt beim Aufbau durch Chlorieren der (chlorfreien und) Monochlorketoverbindungen zu erhalten sind.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung einer Klasse von neuen Körpern, nämlich den Imidoäthern von α-Ketosäuren, sollten die in den Kreis der Untersuchungen gezogenen Imidoäther bilden. Der Prozeß wäre folgender:





d. h. es wäre eine intramolekulare Umlagerung von Trichloroxysäureimidoäther in salzsauren Dichlorketosäureimidoäther.

Deren Bildung ist nach den bisherigen Methoden zur Darstellung von Imidoäthern

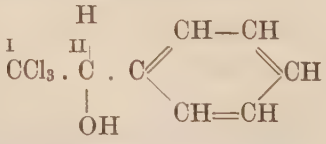
nicht möglich. Denn die Säurecyanide werden schon durch Alkohol allein, ähnlich den Säurechloriden, leicht in Fettsäureester und Blausäure gespalten, z. B.:

$$CHCl_2 . CO . \begin{matrix} CN \\ H \\ OC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow HCN + CHCl_2 . CO . OC_2H_5 .$$

Es wurde ferner die Frage einer Prüfung unterzogen, ob sich bei der Chlorwasserstoffabspaltung von Trichlormethyl-X-carbinolen das am C-Atom haftende H oder das H-Atom der Hydroxylgruppe beteiligt. Da Chlorhydrin Äthylenoxyd gibt, mußte mit dem intermediären Auftreten einer Äthylenoxydartigen Verbindung gerechnet werden. Der Ersatz des H in der OH-Gruppe durch Acetyl-(CH_3CO-) Reste sollte die Entscheidung bringen, ob das durch reaktivierende Gruppen reaktionsfähig gewordene H am C-Atom in Reaktion tritt oder nicht.

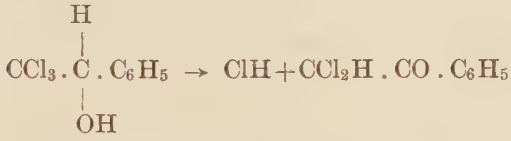
Stoffe, wie das Chloralurethan und das Chloraldiacetat schließlich, in denen X keine reaktivierende Gruppe darstellt, wurden daraufhin untersucht, ob auch ohne solche Gruppen die Chlorwasserstoffabspaltung noch vor sich geht. Erfolgte auch hier eine ClH-Abspaltung, so ließ sich, ebenso wie in den obigen Fällen schon, das Auftreten bisher unbekannter interessanter Ketenabkömmlinge erwarten.

Das **Trichlormethylphenylcarbinol**



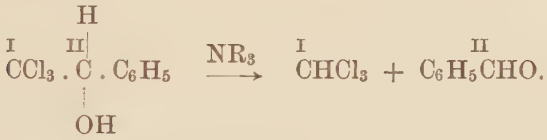
das im Vakuum unzersetzt überging, spaltet, wie ich feststellen

konnte, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Chlorwasserstoff ab (Reaktionsverlauf 3) unter Bildung von Dichloracetophenon:

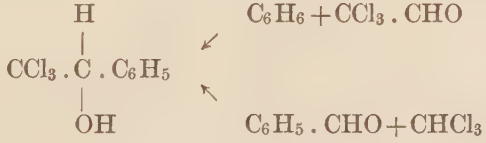


Bemerkenswert ist, daß ein Erhitzen des Carbinols für sich in der Bombe unverändertes Ausgangsmaterial zurücklieferte.

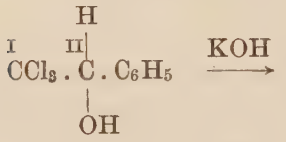
Die Einwirkung von Triäthylamin führte zur Chloroformabspaltung unter Bildung von Benzaldehyd (Reaktionsverlauf 2)



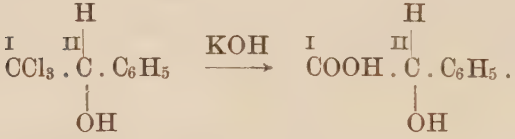
Eine Bildung von Dichloracetophenon war nicht zu konstatieren. Trotzdem fand sich Chlorwasserstoff an Triäthylamin gebunden vor. Vermutlich ist er aus dem bei der Reaktion entstehenden Chloroform durch die tertiäre Base abgespalten worden. Daß eine solche Umsetzung stattfindet, wurde durch einen Einschluß von Chloroform und Triäthylamin in der Bombe bestätigt. Es sei hier darauf hingewiesen, daß das Carbinol für unsere Versuche sowohl aus Benzol und Chloral, wie auch aus Benzaldehyd und Chloroform dargestellt worden ist:



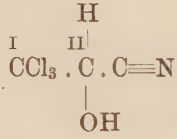
Beim Behandeln des Carbinols mit 10 %iger Kalilauge findet, wie Jocicz[1]) nachgewiesen hat, sowohl $\overset{\text{I}}{\text{C}}\overset{\text{II}}{\text{C}}$-Dissoziation, wie auch $\overset{\text{I}}{\text{C}}$/Cl-Hydrolyse statt, unter Bildung von Chloroform und Benzaldehyd, als auch Mandelsäure ($C_6H_5 . CHOH . COOH$). Reaktionsverlauf 4 und 5.



und

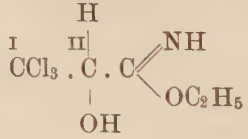


Bei dem Chloralcyanhydrin



ist die Lösung der interessierenden Fragen, zu deren Beantwortung Wallach und Pinner wertvolle Aufschlüsse geben, bereits in der Abhandlung von A. Kötz und K. Otto[2]) niedergelegt.

Der von mir aus dem Cyanid dargestellte **Trichlormilchsäureimidoäther**

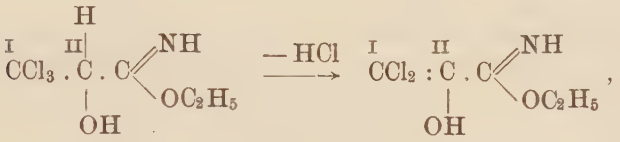


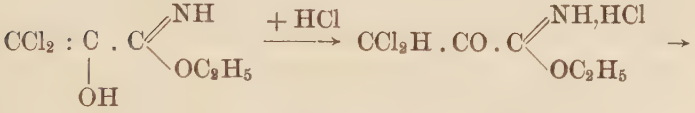
1) C. 1897, I, S. 1014.

2) J. pr. N. F. Bd. 88, 531ff. (1913).

sollte in seinem Verhalten in Vergleich zum Cyanhydrin gestellt werden.

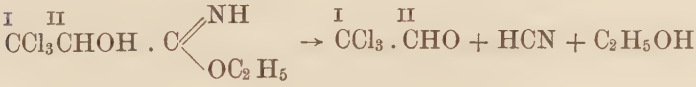
Die Einwirkung von Wärme auf den freien Imidoäther interessierte, weil, wie aus folgenden Formelbildern hervorgeht:





$$ClC_2H_5 + CCl_2H \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2,$$

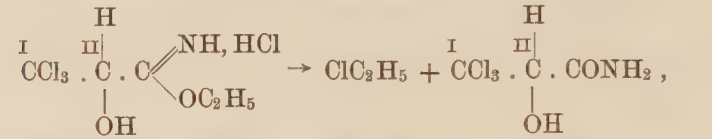
damit zu rechnen war, daß die Imidogruppe intramolekulare ClH-Abspaltung und gleich darauf wieder Addition von HCl an die Carbimingruppe bewirken konnte; der entstehende salzsaure Imidoäther der Dichlorbrenztraubensäure mußte weiterhin Chloräthyl und Dichlorbrenztraubensäureamid geben. Der freie Imidoäther der Trichlormilchsäure erfüllte diese Vorraussetzungen nicht. Bei Einwirkung von Wärme verharzte er und zeigte den Geruch nach Blausäure und Alkohol. Der Rückstand (mit Alkali und Anilin versetzt) gab die Isonitrilreaktion, sodaß Reaktionsverlauf 1, die Chloralabspaltung,



zunächst vorgelegen haben dürfte.

Für die Lösung der Frage nach der Art der Einwirkung des Triäthylamins auf den freien Imidoäther

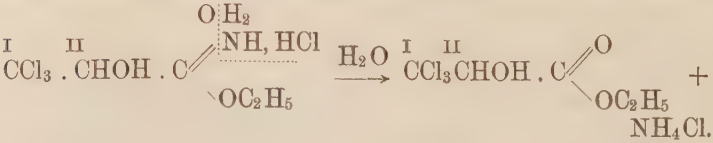
wurde zunächst dessen Hydrochlorid, das beim Erhitzen Chloräthyl und Trichlormilchsäureamid gibt:



herangezogen. Das Chlorhydrat wurde in ätherischer Suspension mit 2 Mol. Triäthylamin zur Reaktion gebracht; ich erhielt nur den freien Imidoäther. Bei einem zweiten Versuche wurde, mittels anorganischer Basen (K_2CO_3, bezw. KOH), der freie Imidoäther gewonnen und in ätherischer Lösung mit 1 Mol. Triäthylamin behandelt: es resultierte auch nur der Trichlormilchsäureimidoäther, sodaß also die beabsichtigte ClH-Abspaltung nicht gelang. Ich muß daraus schließen, daß der Carbimgruppe im Gegensatz zur Cyangruppe nicht mehr die nötige reaktivierende Kraft innewohnt. Die Einwirkung der tertiären Base auf den Imidoäther der Trichlormilchsäure geschah allerdings nur in Lösung von Äther und bei dessen Siedetemperatur, da Alkohol als Lösungsmittel und auch höhere Temperatur allein die Imidogruppe zerstören.

Aus dieser Beständigkeit des freien Imidoäthers dem Triäthylamin gegenüber dürfte der Schluß zu ziehen sein, daß bei Einwirkung von Wärme auf den freien Imidoäther die auf S. 11 erwähnten Überführungen nicht stattfinden werden, da dem Triäthylamin größere Basizität als der Carbiminogruppe zukommt.

Aus dem salzsauren Trichlormilchsäureimidoäther erhielt ich durch Erwärmen mit Wasser Trichlormilchsäureester:



Da dieser nach Untersuchung von Pinner[1]) beim Behandeln mit 10 %iger Natronlauge durch $\overset{I}{C}$/Cl-Hydrolyse in Tartronsäure übergeht,

$$\overset{I}{C}Cl_3\overset{II}{C}HOH\,.\,C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \overset{I}{C}OOH\,.\,\overset{II}{C}HOH\,.$$

COOH, so ist die Frage nach der Einwirkung von Hydroxylionen-haltigen Stoffen gelöst.

Das Kapitel der **Trichlormilchsäure** umfaßt weniger diese selbst, als vor allem ihre Derivate.

Bei der freien Säure wurde zunächst von mir festgestellt, daß sie durch *Destillation Dichloracetaldehyd* gibt:

$$\overset{I}{C}Cl_3\overset{\overset{H}{|}}{\overset{II}{C}}\underset{\underset{OH}{|}}{}\;COOH \rightarrow ClH + \overset{I}{C}Cl_2 : \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{II}{C}}\,.\,COOH \rightarrow$$

$$\overset{I}{C}HCl_2\,.\,\overset{II}{C}HO + CO_2.$$

Wenn die freie Säure hierbei bereits Dichloracetaldehyd gibt, der sonst[2]) erst durch Neutralisation der Säure mit Soda in wässriger Lösung, Kochen auf dem Wasserbade und Ausäthern der wässrigen Lösung gewonnen wurde, so ließ sich voraussehen, daß die Bildung des Aldehyds *beim Erhitzen des trichlormilchsauren Natriums* noch leichter erfolgen würde, da ja infolge der Möglichkeit der Bildung des NaCl die Loslösung von ClH begünstig werden mußte. Tatsächlich ergab hier der Versuch, daß dies eine bequeme Darstellungsweise für den Aldehyd ist:

$$\overset{I}{C}Cl_3\,.\,\overset{II}{C}HOH\,.\,COONa \rightarrow \overset{I}{C}HCl_2\,.\,\overset{II}{C}HO + NaCl + CO_2.$$

Erwärmen des **Trichlormilchsäureamids**, dessen NH_2-Gruppe nicht, wie im vorhergehenden Falle, anziehende Kraft

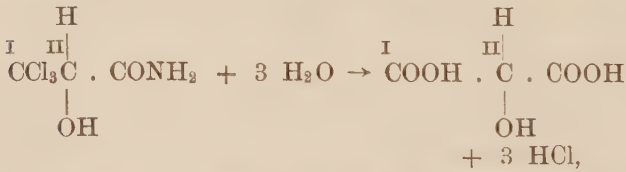
1) B. 18, S. 753 (1885).

2) Reisse, Ann. 257, 313.

auf ClH ausübt, dürfte für die Gewinnung von Dichlorbrenztraubensäureamid nicht in Betracht kommen. Eine Destillation des Amids führte zwar zur ClH-Abspaltung, erforderte aber eine Temperatur, die gleichzeitig weitergehende Zersetzung bewirkte. Es konnte aus dem Destillationsrückstand trotz eingehender Untersuchung kein Amid wieder isoliert werden, sondern lediglich Chloroform nachgewiesen werden (s. experimenteller Teil, S. 40).

Beim Amid konnte ich mit tertiären Basen weder in ätherischer Lösung noch bei Abwesenheit eines Verdünnungsmittels in der Bombe Chlorwasserstoff abspalten. Wenn die tertiäre Base auf eine siedende ätherische Lösung des Amids einwirkte, trat beim Versetzen der Reaktionsprodukte mit alkoholischem Kali und Anilin Isonitril auf. Es konnte nicht entschieden werden, ob wirklich Chloroform oder zunächst Chloral, das mit Kali sekundär Chloroform geben konnte, vorgelegen hatte. Beim Erhitzen des Amids mit dem Amin ohne Verdünnungsmittel in der Bombe zersetzte sich das Amid vollständig (Verkohlung).

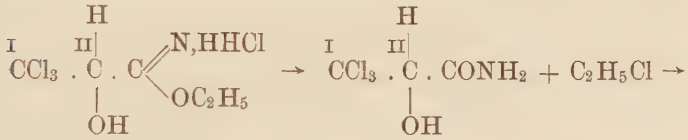
Als ich das Amid mit 10 %iger Natronlauge behandelte, kam ich zu einer ausgeprägten C Cl-Hydrolyse:

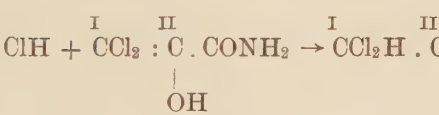


einer Reaktion, die der Umsetzung von Trichlormilchsäureester zu Tartronsäure[1]) anzureihen ist. In beiden Fällen wird demnach die *CCl_3-Gruppe zunächst* hydrolysiert, da im umgekehrten Falle über zuvor gebildetes trichlormilchsaures Natrium Dichloracetaldehyd entstehen müßte.

1) cfr. B. 18, S. 753ff.

Das Amid nahm nicht nur beim Vergleich seines Verhaltens mit dem des trichlormilchsauren Natriums, sondern auch bei den Fragen nach der Art der Umwandlung des Imidoäthers mein Interesse in Anspruch. Wie ich bereits erwähnt habe, gibt der salzsaure Imidoäther bei der Destillation das Trichlormilchsäureamid (S. 16). Zeigte dieses nun bei der Einwirkung von Wärme Chlorwasserstoffabspaltung, so mußte mit der Bildung von Dichlorbrenztraubensäureamid auch aus Trichlormilchsäureimidoätherchlorhydrat gerechnet werden:





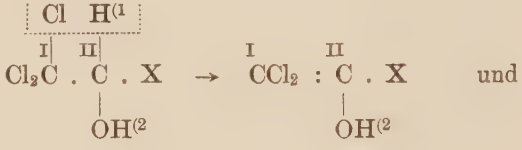
Beim **Trichlormilchsäureester** konnte bei meinem Versuche, ihn unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zu destillieren, das Ausgangsmaterial z. T. wieder zurückgewonnen werden. Auch hier war Chlorwasserstoff abgespalten. Der beobachtete Chlorwasserstoff mußte, da Dichlorbrenztraubensäureester nicht isoliert werden konnte, $\overset{\text{I}}{\text{CCl}_3}\,.\,\overset{\text{II}}{\text{CHOH}}\,.\,\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{ClH} + \overset{\text{I}}{\text{CHCl}_2}\,.\,\overset{\text{II}}{\text{CO}}\,.\,\text{COOC}_2\text{H}_5$, durch vollständige Zersetzung des angegriffenen Teils entstanden sein.

Hinsichtlich der Einwirkung von Triäthylamin[1]) und

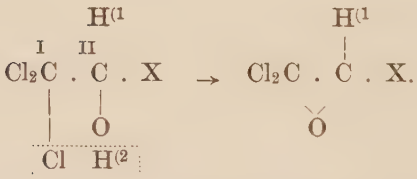
1) Kötz u. Otto, J. pr. N. F. Bd. 88, S. 553 ff.

Hydroxylionen enthaltenden Lösungen[1]) sind die Daten bereits in früheren Abhandlungen angegeben.

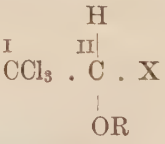
Wenn ich jetzt einmal von den Hydrolyseerscheinungen absehe und mich den Dissoziationserscheinungen bei Abwesenheit von Wasser zuwende, so beansprucht hier vor allem die Chlorwasserstoffabspaltung erhöhte Aufmerksamkeit. Es ist ersichtlich, daß bei den Trichlor-I-Hydroxyl-II-X-Verbindungen die HCl-Abspaltung auf zwei verschiedenen Wegen möglich ist:

1)


und

2)


Zur Entscheidung der Frage, ob das am II C-Atom stehende Wasserstoffatom oder das der Hydroxylgruppe in Reaktion tritt, habe ich die Hydroxylsubstitutionsprodukte

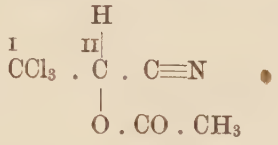


in den Kreis meiner Betrachtungen gezogen.

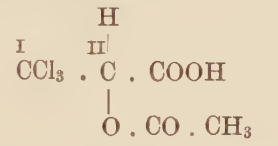
Nach den bei den nicht acetylierten Verbindungen gesammelten Erfahrungen zog ich solche Körper heran, bei

1) Pinner, B. 18, S. 753 ff.

denen eine besonders leichte Chlorwasserstoffabspaltung zu erwarten war, wie das Acetyltrichlormilchsäure**nitril**:



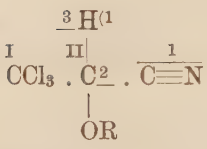
und die zugehörige Säure selbst:



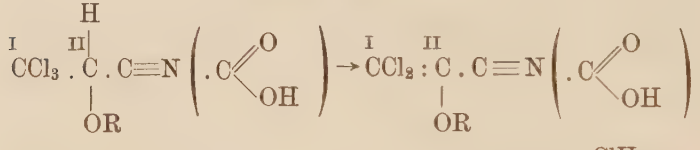
Ich war mir darüber klar, daß sich die daraus entstehenden Produkte als Dichlorketenderivate der Isolierung entziehen würden.

Das **Acetylchloralcyanhydrin** geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ebenso wie im Vakuum unzersetzt über. Bei der Einwirkung von Triäthylamin auf dasselbe in ätherischer Verdünnung stellt sich sofort bei der Berührung des Cyanhydrins mit der Base die Abscheidung von Chlorhydrat ein, und zwar schied sich die für die Abspaltung von 1 Mol. HCl berechnete Menge von Triäthylaminchlorhydrat ab.

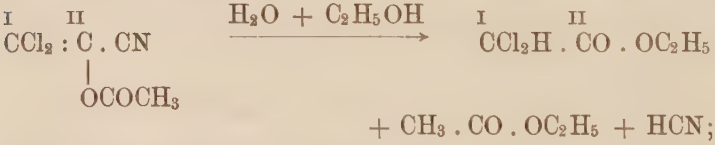
Auch bei der **Acetyltrichlormilchsäure** wurde unter denselben Versuchsbedingungen wie bei der Trichlormilchsäure Chlorwasserstoff abgespalten; auch hier erhielt ich die theoretisch zu erwartende Menge von Triäthylaminchlorhydrat. Und ich komme also zu der Entscheidung, daß mit Cl vom $\overset{\text{I}}{\text{C}}$-Atom das $\text{H}^{(1}$ am $\overset{\text{II}}{\text{C}}$-Atom als ClH austritt, d. h. also das in 3-Stellung zur reaktivierenden Gruppe stehende reaktivierte H:

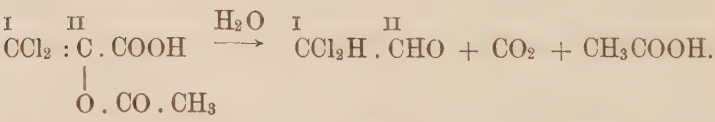


Die vollständigen Formelbilder für die Reaktionen stellen sich demnach folgendermaßen dar:



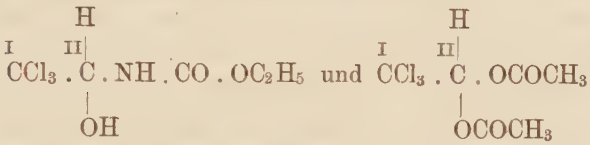
Die entstandenen Produkte zu isolieren, lag nicht im Rahmen meiner Arbeit. Für das Vorhandensein solcher Dichlorketenderivate ($CCl_2 : C(OR) . CN$ = Acetylcyanhydrin des Dichlorketens) sind Anzeichen dadurch gegeben, daß das Cyanhydrin mit H_2O + Alkohol HCN entwickelt und in Dichloressigester und Essigester übergeht, und daß bei dem aus der Säure erhaltenen Produkte nach Einwirkung der Base durch Verseifung Dichloracetaldehyd nachgewiesen werden konnte:





Die Art der Abspaltung von ClH aus solchen Körpern bewies, daß es sich bei den Chlorwasserstoffabspaltungen um das am II C-Atom haftende Wasserstoffatom handelt.

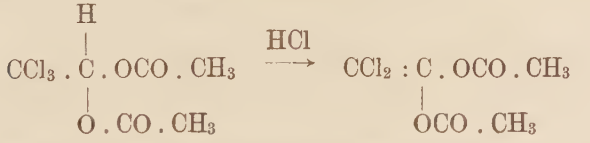
Schließlich gelange ich zur Beschreibung des Verhaltens von **Chloralurethan** und **Chloraldiacetat:**



Wie gesagt, sind diese Körper eingehenden Untersuchungen nicht unterzogen worden. Sie sind in der vorliegenden Arbeit noch berücksichtigt, um über die Geschwindigkeit und den Grad der Chlorwasserstoffabspaltung bei Einwirkung von Triäthylamin, auch wenn keine reaktivierenden Gruppen vorhanden sind, Aufschluß zu geben. Beide Stoffe erhitzte ich mit molekularen Mengen tertiärer Base ohne Verdünnungsmittel in der Bombe.

Beim **Chloralurethan** mußte die Temperatur des Bombenofens unter 100° gehalten werden, weil es schon bei 100° in seine Komponenten zerfällt[1]). Da ich nur eine Umsetzung bis 60 % fand, so spaltete sich in diesem Falle, wo die reaktivierende Gruppe fehlte, Chlorwasserstoff wohl schwer ab.

Das **Chloraldiacetat** hätte durch Abspaltung von 1 Mol. ClH zum Diacetat des Dichlorketens führen können. Das Triäthylamin (1 Mol.) war zwar quantitativ an ClH gebunden; trotzdem wurde aber noch unverändertes Chloraldiacetat festgestellt. Es ist deshalb anzunehmen, daß das Diacetat des Dichlorketens z. T. primär vorgelegen hat,



und daß die weitere Abspaltung von ClH aus ihm unter Zerfallserscheinungen stattgefunden hat. Die Anwesenheit

1) B. 7, S. 631/32 (C. Bischoff).

von Kohle scheint diese Vorgänge zu bestätigen. Von den Zerfallsprodukten konnte neben dem Chlorwasserstoff, der an das Triäthylamin gegangen war, nur noch Essigsäureanhydrid isoliert werden. In diesem Falle greift also das Triäthylamin lieber das zunächst gebildete Diacetat des Dichlorketens unter tiefgehender Zersetzung an, als das es aus noch unverändertem Chloraldiacetat ClH abspaltet.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Trichlormethylphenylcarbinol.

a) nach Dinesmann[1]).

Zu 200 g wasserfreiem Chloral in 1000 g Benzol fügt man allmählich während 3 Stunden unter fortwährendem Umschütteln 40 g pulverisiertes Aluminiumchlorid und gießt die schwarzgewordene Lösung nach 12 Stunden in kaltes Wasser. Man wäscht mit Wasser und trocknet mit Calciumchlorid. Nach dem Verdampfen des Benzols wird das Reaktionsprodukt der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Nach mehrmaliger Destillation lag ein reiner Körper vor, der bei 37° schmolz und einen besonderen Geruch aufwies.

Dieses nach Dinesmann dargestellte Carbinol wurde zu den ersten nachher zu beschreibenden Versuchen, die sich auf sein Erhitzen im CO_2-Strom und auf sein Verhalten zu Triäthylamin beziehen, verwandt.

b) nach Jocicz[2]).

In eine Lösung von 100 g Benzaldehyd in 100 g Chloroform und 100 g trockenem Äther werden 20 g feingepulvertes Kaliumhydroxyd in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen. Die Reaktionsmasse erstarrte; nach eintägigem Stehen wurde sie flüssig. Dann wurde vom Kaliumhydroxyd abfiltriert. Nachdem das Filtrat vom Äther befreit worden war,

1) C. 1905, II, S. 753. 2) C. 1897, I, S. 1013.

wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. So wurden zunächst große Mengen von Chloroform und Benzaldehyd wiedergewonnen; dann wurde reines Carbinol aus der Fraktion 142—146° bei 14—15 mm erhalten.

Erhitzen von Trichlormethylphenylcarbinol im CO_2-Strom.

a) 4,7 g Carbinol wurden im CO_2-Strom erhitzt. Es wurde ein Kolben mit hochangesetztem Kühlrohr gewählt, und die Temperatur eine Stunde lang bei 75° gehalten. Es ging Chlorwasserstoff über; in der vorgelegten Silbernitratlösung wurde beinahe die für 1 Mol. HCl berechnete Menge Silberchlorid konstatiert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab eine Fraktion von 135 bis 136° bei 16 mm, die nach zweimaliger Rektifikation analysiert wurde. Durch die Analyse wurde nur die Anwesenheit von Ausgangsmaterial festgestellt.

Analyse: 0,2750 g Subst. gaben 0,4271 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.

Ber. für $C_8H_7OCl_3$	gef.	Ber. für $C_8H_6OCl_2$
C = 42,59 %	42,36 %	C = 50,80 %
H = 3,14 „	3,04 „	H = 3,21 „

b) Von neuem wurden dreimal nacheinander je 10 g Carbinol in CO_2-Atmosphäre unter Vorlage von salpetersaurem Silbernitrat erhitzt; das erste Mal zwei Stunden lang, die beiden anderen Male je eine Stunde lang. Im vorgelegten Silbernitrat hatten sich die für 1 Mol. HCl zu erwartenden Mengen Silberchlorid abgeschieden. Es konnte also Dichloracetophenon vorliegen, dessen Siedepunkt nach Beilsteins Handbuch[1]) bei 143°/25 mm und bei 247—48°

1) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, Bd. III, S. 120.

(u. Zers.) bei Atmosphärendruck liegt. Die Fraktionen der Vakuumdestillation (132—138°, 13—14 mm) (der Kolbenrückstände) wurden vereinigt und mit Semicarbazid angesetzt; es schied sich jedoch kein Semicarbazon aus.

c) Es wurden 10 g Carbinol im CO_2-Strom der Einwirkung von Wärme bei gewöhnlichem Druck unterworfen; die Temperatur wurde während einer halben Stunde allmählich bis auf 75—80° gesteigert. Der Kolbeninhalt wurde alsdann gleich im Vakuum destilliert. Es wurden 2 Fraktionen erhalten:

1. eine von 130—136° bei 14—15 mm in einer Menge von ca. 1,5 g,

2. eine von 140—160° bei 14 mm.

Die Fraktion 1. wurde mit je gleicher Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, die in möglichst wenig Wasser gelöst waren, unter Zugabe von wenig Methylalkohol durchgeschüttelt. Doch bildete sich zunächst kein Semicarbazon. Nach einigen Wochen jedoch hatte sich ein Niederschlag abgeschieden. Nachdem dieser mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen war, erwies er sich als halogenfrei und zeigte den Schmelzpunkt 243—44° unter Zersetzung. Diese Substanz wurde infolgedessen für Hydrazodicarbonamid gehalten. Die Analyse bewies aber, daß das Disemicarbazon des dem Dichloracetophenon entsprechenden Aldoketons vorlag.

Analyse: I. 0,1224 g Subst. gaben 0,2158 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.

II. N-Bestimmung: 0,1300 g Subst. gaben bei 15° und 757 mm 36,9 ccm N_2.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_2N_6$	gefunden	
C = 48,32 %	I. 48,08 %	II. —
H = 4,88 „	5,12 „	—
N = 33,92 „	—	33,63 %

Trichlormethylphenylcarbinol + 1 Mol. Triäthylamin in Äther.

Zunächst wurden 4,4 g Carbinol mit 2 g Triäthylamin versetzt: es trat augenblicklich Lösung unter merkbarer Erwärmung ein und dann Gelbfärbung auf, die sich bei längerem Stehenlassen vertiefte. Nach Zusatz von trockenem Äther zeigte sich keine Ausscheidung von Triäthylaminchlorhydrat. Auch als diese ätherische Lösung 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt wurde, war nur eine dunklere Färbung der Reaktionslösung zu bemerken.

Trichlormethylphenylcarbinol + 1 Mol. Triäthylamin in absolutem Alkohol.

a) 10,5 g Carbinol wurden in wasserfreiem Alkohol gelöst, mit 5 g Triäthylamin versetzt und 3 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt: keinerlei Triäthylaminchlorhydratabscheidung auf Zusatz von trockenem Äther.

b) Eine Lösung von gleicher Zusammensetzung wurde in einer Druckflasche mit Bleimantel einen Tag lang in siedendem Wasser erhitzt. Danach wurde trockener Äther hinzugegeben; es schieden sich 0,7 g Triäthylaminchlorhydrat ab. Die Lösung wurde vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Der Vorlauf bis 50°/15 mm bestand aus noch unverändertem Triäthylamin und Alkohol. Außerdem wurde nur die Anwesenheit von Ausgangsmaterial in einer Fraktion zwischen 145 bis 152° bei 15 mm festgestellt.

c) Darauf wurde eine Lösung von 10,5 g Carbinol in absolutem Alkohol mit 5 g Triäthylamin versetzt und in einem Autoklaven erhitzt. Die Temperatur wurde allmählich erhöht und während 2—3 Stunden bei ca. 90° und zum Schluß 2 Stunden lang bei ca. 125° gehalten. Das Reaktionsprodukt

wurde mit trockenem Äther versetzt und dadurch ca. 7 g sehr unreines Triäthylaminchlorhydrat abgeschieden. Aus der Menge von Chlorhydrat konnte man auf das Vorhandensein von Dichloracetophenon schließen; es gelang auch eine Fraktion 132 bis 138° bei 13 mm zu isolieren. Da sie jedoch kein Semicarbazon bildete, lag vermutlich nur unreines Ausgangsmaterial vor.

Trichlormethylphenylcarbinol + Triäthylamin ohne Verdünnungsmittel.

a) 11 g Carbinol wurden mit 1 Mol. Triäthylamin (5,1 g) im Bombenrohr eingeschlossen; das Carbinol löste sich in Triäthylamin. Nach einigen Tagen hatte sich die Lösung nur gebräunt. Die Bombe wurde deshalb allmählich auf 90—95° erhitzt und auf dieser Temperatur 2 Stunden lang belassen. Der Inhalt der Bombe wurde mit trockenem Äther versetzt, und durch Abfiltrieren wurden ca. 3 g Triäthylaminchlorhydrat gewonnen. Daraus, daß nur 3 g Triäthylaminchlorhydrat an Stelle der zu erwartenden 7 g erhalten wurden, ließ sich schließen, daß nur eine Umsetzung von 40—50 % stattgefunden hatte. Von dem Filtrat wurde der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert; gleichzeitig gingen *Chloroform* — das durch Geruch und Isonitrilreaktion nachgewiesen wurde — und Triäthylamin über; der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Es wurde nur ein kleiner Vorlauf bis 100° erzielt, der mit Semicarbazid sofort ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 220° (schnell erhitzt) bildete, das aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde und sich als *Benzalsemicarbazon* erwies. Das Destillat zwischen 142—145° bei 12—13 mm wurde mit einem Carbinolkristall geimpft, worauf es vollständig erstarrte. Die erhaltenen Kristalle schmolzen bei 36—37° und waren demnach Ausgangsmaterial.

b) Diesmal wurden nur 4 g Carbinol mit 2 g Triäthylamin angesetzt und die Temperatur des Bombenofens gegen Schluß auf 120—125° gehalten. Es wurden mit Hülfe von trockenem Äther 2,2 g Triäthylaminchlorhydrat abgeschieden, sodaß mit fast quantitativem Verlauf zu rechnen war. Durch Destillation im Vakuum wurden aus der zurückbleibenden Flüssigkeit 2 Fraktionen erhalten: die erste Fraktion bei 50 bis 60°/14 mm war *Benzaldehyd,* der nach 2 Tagen in Benzoesäure vom Schmelzpunkt 120—121° überging. Die zweite Fraktion war noch eine ganz geringe Menge unveränderten Ausgangsmaterials.

c) 11 g Carbinol wurden nun mit doppelt molekularer Menge Triäthylamin (10,2 g) in einer Bombe vier Stunden lang so erhitzt, daß während der letzten zwei Stunden die Temperatur auf 120—124° gesteigert war. Als die Bombe aus dem Ofen genommen wurde, wurden große Mengen von Chlorhydrat an den für diese Substanz charakteristischen Nadeln erkannt. Es sollte diesmal zunächst der Zusatz von Äther vermieden und der flüssige Inhalt gleich zu destillieren versucht werden, um Chloroform mit alkoholischem Kali und Anilin durch Auftreten von Isonitril nachzuweisen. Da schon das Carbinol mit Kali u. a. Chloroform abspaltet und so mit Anilin Isonitril gibt, so mußte jede Möglichkeit der Anwesenheit von Carbinol ausgeschaltet werden, auch von solchem, das etwa Äther beim Abdestillieren mitgerissen haben konnte. Deshalb wurde nach dem Öffnen der Bombe der flüssige Inhalt (sehr wenig) gleich in einen Destillationskolben abgegossen und der Vakuumdestillation unterworfen. Ohne daß der Kolben erwärmt zu werden brauchte, sammelte sich nach eingetretenem Vakuum in der mit Kältemischung gekühlten Vorlage ein Destillat, das äußerst starke Isonitrilreaktion gab. Hierdurch war also *Chloroform* einwandsfrei nachgewiesen. Dann erst wurde der übrige Bombeninhalt mit trockenem Äther versetzt.

Es blieb Triäthylaminchlorhydrat ungelöst, das auch nach wiederholtem Waschen mit trockenem Äther nicht vollständig weiß zu erhalten war. Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade von Äther befreit, und dieser Rückstand mit dem der obigen Vakuumdestillation vereint und im Vakuum fraktioniert. Bei 13—14 mm und 60—70° ging *Benzaldehyd* über, der in Form des Semicarbazons nach Umkristallisieren aus verd. Methylalkohol (Schmelzpunkt 215—216° u. Zers.) identifiziert wurde (Benzalsemicarbazon 214°). Weiterhin ging bis 190° fast nichts über; es blieb ein verharzter Rückstand.

Stickstoffbestimmung vom Benzalsemicarbazon:

0,113 g Subst. bei 12° und 749 mm, 747 mm (korr.) 24,9 ccm N_2.

Berechnet für $C_8H_9N_3O$	gefunden
25,77 % N	25,94 % N

Erhitzen von Trichlormethylphenylcarbinol für sich in der Bombe.

5 g Carbinol wurden für sich in der Bombe unter denselben Versuchsbedingungen, wie beim vorigen Versuch c) S. 30, erhitzt. Es lag zunächst eine flüssige Masse vor, die auch nach mehrtägigem Stehen nicht fest wurde. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich kein Druck; auch gab conz. Ammoniak keinerlei Salmiaknebel. Der Inhalt der Bombe hatte den Geruch des Carbinols (jede Spur von Benzaldehydgeruch fehlte). Als der Bombeninhalt mit einem Carbinolkristall geimpft wurde, erstarrte er vollständig zu einer Kristallmasse. Diese zeigte den Schmelzpunkt 36—37° des Ausgangsmaterials.

Chloroform + 1 Mol. Triäthylamin in der Bombe.

6 g Chloroform und 5,2 g Triäthylamin wurden in einer Bombe eingeschlossen, allmählich erhitzt und zum Schluß 2 Stunden lang auf 110—120° gehalten. Das Reaktionsprodukt wurde, wie früher, mit trockenem Äther versetzt. Es wurden 3 g Triäthylaminchlorhydrat (ca. 45 %) vom Schmelzpunkt 250° erhalten, das aus Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 252° zeigte. Dieser Befund war für die Beurteilung der früheren Versuchsergebnisse von großem Interesse; er zeigte, daß die beim Carbinol beobachtete Chlorwasserstoffabspaltung sekundär aus dem gebildeten Chloroform sich ergeben haben konnte, da Dichloracetophenonbildung nicht beobachtet wurde, und da, falls eine Chloralabspaltung eingetreten wäre, Chloral nicht mit Triäthylamin [1]) reagiert.

Darstellung der Benzoylverbindung von Trichlormethylphenylcarbinol.

Die Benzoylverbindung des Carbinols wurde nach der Benzoylierungsmethode von Einhorn [2]) dargestellt. 11 g Carbinol wurden in 32 g reinem Pyridin gelöst: allmählich ließ ich ca. 7 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung von außen zutropfen. Das Reaktionsgemisch, das über Nacht stehen blieb, wurde in kalte verdünnte Schwefelsäure tropfen lassen, wobei wieder gekühlt wurde. Die Benzoylverbindung schied sich zunächst als Öl ab, das bald erstarrte. Die gewonnene feste Substanz (ca. 16—17 g Ausbeute) wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 97—98° (Dinesmann) [3]).

1) J. pr. Ch. (N. F.) Bd. 88, S. 541.
2) Ann. 301, S. 95. 3) C. 1905, II, S. 753.

Benzoylverbindung + Triäthylamin in absolutem Alkohol.

Die Benzoylverbindung wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit der molekularen Menge Triäthylamins versetzt; diese Lösung wurde 2 Stunden lang gekocht. Zu einer Probe wurde viel trockener Äther gegeben; es fiel kein Triäthylaminchlorhydrat aus. Eine größere Probe wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; der Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 98°, bestand also nur aus Ausgangsmaterial.

Dann wurden molekulare Mengen Benzoylverbindung und Triäthylamin in absolutem Alkohol gelöst und in einer Druckflasche einen Tag lang in siedendem Wasser gekocht. Auch in diesem Falle konnte nur Ausgangsmaterial festgestellt werden; es war keinerlei Niederschlag von Triäthylaminchlorhydrat auf Zusatz von trockenem Äther eingetreten.

$CCl_3 . CH . (O . CO . C_6H_5) . C_6H_5$ + Triäthylamin ohne Verdünnung.

8,3 g Benzoylverbindung und 2,7 g Triäthylamin wurden in einer Bombe während $1^1/_2$ Stunden auf 110—120° erhitzt; beim Öffnen war deutlicher Geruch nach Triäthylamin vorhanden. Der Inhalt des Rohres wurde mit trockenem Äther versetzt; nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb eine feste Masse, die beim Erhitzen auf 170/180° bei 30 mm keinerlei Destillat abgab. Die feste Masse zeigte nach dem Reinigen in alkoholischer Lösung mit Tierkohle und nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 97/98°, war also Ausgangsmaterial. (Allerdings muß noch bemerkt werden, daß sich vielleicht eine ganz minimale Menge Chlorhydrat gebildet hatte, da sich Chlorionen durch Silbernitrat nachweisen ließen.)

Darstellung des salzsauren Trichlormilchsäure-imidoäthers $CCl_3CHOH . C\begin{matrix} \diagup NH, HCl \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$

10 g Chloralcyanhydrin wurden in molekularer Menge vollständig wasserfreien Alkohols (3 g), der über Ätzkalk destilliert war, in einem Bombenrohr gelöst. In diese Lösung wurden bei — 10° bis — 12° trockenes HCl-Gas eingeleitet, bis oben aus dem Bombenrohr das HCl-Gas entwich; schließlich wurde unter Rühren mit dem Einleitungsrohr noch kurze Zeit HCl-Gas eingeleitet. Gegen Schluß der HCl-Einleitung war die Masse fest, wurde aber nachher wieder flüssig. Bis zum nächsten Tage war sie so hart geworden, daß man nur durch Absprengen des unteren Teils des Rohres zu dem Imidoätherchlorhydrat gelangen konnte. Die Rohausbeute betrug 13 g. Nachdem das HCl-Gas abgedunstet war, wurde das Imidoätherchlorhydrat über Ätzkali getrocknet und dann mit absolutem Alkohol und absolutem Äher durchgeknetet.

Analysen:

I. 0,1864 g Subst. gaben 0,1596 g CO_2 und 0,0631 g H_2O.
II. Chlorbestimmung: 0,1615 g Subst. gaben 0,3625 g AgCl.
III. N-Bestimmung nach Kjedahl: 0,1594 g Subst. gaben 8,23 mmg N.

Berechnet für	gefunden		
$C_5H_9O_2NCl_4$	I	II	III
C = 23,35 %	23,35 %	—	—
H = 3,54 „	3,79 „	—	—
Cl = 55,20 „	—	55,50 %	—
N = 5,46 „	—	—	5,17 %

Bemerkung: Chlor- und N-Bestimmung waren mit Substanz ausgeführt, die nicht mit Alkohol und Äther gereinigt war. —

Der salzsaure Imidoäther zersetzte sich im Schmelzpunktapparat bei 122/23° unter Gasentwicklung.

Salzsaurer Trichlormilchsäureimidoäther + H_2O.

1 g salzsaurer Imidoäther wurde mit 12 ccm Wasser versetzt und ein paar Minuten lang Wasserbadwärme zur Lösung des Imidoäthers angewandt. Es schied sich ein Öl ab, das fest wurde. Es wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers im Vakuum verblieb der Trichlormilchsäureester vom Schmelzpunkt 66°.

Analyse:

0,1301 g Subst. gaben 0,1290 g CO_2 und 0,0377 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_7O_3Cl_3$	gefunden
C = 27,10 %	27,36 %
H = 3,19 „	3,24 „

Darstellung des freien Trichlormilchsäureimidoäthers aus salzsaurem Imidoäther mit festem gepulverten KOH.

Es wurden 1,3 g fein zerriebener salzsaurer Imidoäther allmählich mit 0,3 g gepulvertem KOH vermengt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung vorgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit trockenem Äther im Soxhlet extrahiert. Nach beendeter Soxhletextraktion betrug der Rückstand auf dem Soxhletfilter 0,6 g, die, in H_2O gelöst, mit HNO_3 und mit Silbernitrat versetzt, die theoretisch zu erwartende Menge von 0,7 g Silberchlorid gaben. — In der Extractionsflüssigkeit hatte sich während des Ausätherns etwas ausgeschieden, das abfiltriert wurde; die übrige ätherische Lösung wurde im Vakuum eingeengt: so kam ich zu einer

Substanz, die sich durch ihren eigenartigen Geruch (auch schon im Äther) bemerkbar machte und die in Wasser, selbst bei Wasserbadtemperatur, unlöslich war.

Analysen:

I. 0,1417 g Subst. gaben 0,1440 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.

II. N-Bestimmung: 0,1280 g Subst. gaben bei 17° und 751 mm, corr. 749 mm, 7,1 ccm N_2.

Berechnet für $C_5H_8O_2NCl_3$	gef. I	II
C = 27,21 %	27,72 %	—
H = 3,67 „	4,01 „	—
N = 6,37 „	—	6,43 %

Der Analyse nach war die Substanz der freie Trichlormilchsäureimidoäther. Er zersetzte sich bei einem Versuch, seinen Schmelzpunkt zu bestimmen, derartig, daß die Bestimmung des Schmelzpunktes als ein Kriterium für seine Erkennung ausschalten mußte. (Vgl. auch unten.)

Freier Imidoäther beim Erwärmen.

Als man den unbeständigen freien Imidoäther der Trichlormilchsäure für sich selbst erhitzte, trat sofort Bräunung ein. Der Geruch nach Blausäure und Alkohol war festzustellen. Beim Versetzen des verharzten Reaktionsproduktes mit Kalilauge und Anilin trat der Geruch von Isonitril auf.

Salzsaurer Trichlormilchsäureimidoäther.

1. a) + 33 %ige Pottaschelösung (gut 1 Mol.) und
   b) nachfolgende Einwirkung von 1 Mol. Triäthylamin.
2. + 2 Mol. Triäthylamin.

1. a) Über eine von aussen durch Eis gekühlte 33 %ige Pottaschelösung (3 g) wurden einige ccm Äther geschichtet.

Allmählich wurden 1,5 g salzsaurer Imidoäther unter Schütteln eingetragen. Es war nötig, nach Zugabe von mehr Äther und 33 %iger Pottaschelösung das Reaktionsgemisch ein paar Tage lang stehen zu lassen. Infolge der Schwerlöslichkeit des freien Imidoäthers wurde öfters mit frischem Äther ausgezogen. (Als von diesen Auszügen eine Probe eingedampft wurde, verblieb ein relativ großer Rückstand, der mit Silbernitrat keinen Niederschlag gab. (Freier Imidoäther)). Nach erfolgter Ausätherung wurde die wässerige Schicht im Scheidetrichter abgelassen, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt: es bildeten sich ca. 0,7 g Silberchlorid, während 0,8 g zu erwarten waren. Die gesamten Ätherextrakte wurden einige Tage lang über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach der gefundenen Menge von Silberchlorid war ich zu der Annahme berechtigt, daß freier Imidoäther in dem Äther vorhanden war.

1. b) Der Ätherauszug wurde, nachdem ein großer Teil des Äthers entfernt war, mit 1 Mol. Triäthylamin versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 6 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten fand man auf dem Boden des Kolbens innerhalb der ätherischen Flüssigkeit eine kristalline Schicht, die sich nicht in Wasser, aber auf Zusatz von verdünnter HNO_3 löste. Die kristalline Schicht wurde abgesogen und durch Waschen mit Äther gereinigt: 0,5 g. Das ätherische Filtrat wurde teils im Vakuum, teils bei gewöhnlichem Druck eingeengt, und das Ausgeschiedene abfiltriert: so wurde eine neue Menge gewonnen, die sich in ihren Eigenschaften mit der kristallinen Schicht identisch erwies. Die Analyse ergab Werte für den freien Imidoäther.

Analyse:

I. Chlorbestimmung: 0,1214 g Subst. gaben 0,2383 g AgCl.

II. N-Bestimmung: 0,1197 g Subst. gaben bei 14° und 744 mm, corr. 742 mm, 6,7 ccm N_2.

Berechnet für $C_5H_8O_2NCl_3$	gefunden I	II
Cl = 48,27 %	48,53 %	—
N = 6,37 „	—	6,50 %

2. 2 g feinzerriebener salzsaurer Imidoäther wurden mit 1,6 g Triäthylamin versetzt in einem Kölbchen, das durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war. Als das Triäthylamin hinzukam, fand zunächst eine lebhafte Reaktion statt unter merkbarer Wärmeentwicklung, die durch Kühlen mit Wasser hintan gehalten wurde. Nach Zusatz von Äther wurde die Reaktionsmischung am Rückflußkühler einige Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde filtriert. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand, mit trockenem Äther gut ausgewaschen, betrug nach dem Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium 1,9 g. Um aus dem ätherischen Filtrat ungebundenes Triäthylamin zu entfernen, wurde dies im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert; es gelang nicht vollständig. Der Rest hatte noch den Geruch nach Triäthylamin, außerdem war er braun und verharzt. Die 1,9 g Rückstand — bei dem nach der Schmelzpunktbestimmung auf die Anwesenheit von Triäthylaminchlorhydrat zu schließen war, und der außerdem auch den in Äther schwer löslichen freien Imidoäther enthielt — wurden im Soxhlet während 5 Stunden ausgeäthert. Es verblieb auf dem Soxhletfilter ein relativ großer Rückstand (ca. 1 g). Der Ätherauszug hinterließ eine weiß und einheitlich aussehende Masse, die in Wasser unlöslich war. Nur die Analyse konnte entscheiden, was vorlag; sie ergab auf den freien Imidioäther stimmende Werte.

I. Chlorbestimmung: 0,0842 g Subst. gaben 0,1735 g AgCl.
II. „ 0,1145 „ „ „ 0,2224 „ „
III. N-Bestimmung: 0,1068 „ „ „ bei 13° und corr. 732 mm 6,1 ccm N_2.

Berechnet für	gefunden		
$C_5H_8O_2NCl_3$	I	II	III
Cl = 48,27 %	48.01 %	48,03 %	—
N = 6,37 „	—	—	6,53 %

Trichlormilchsäureamid aus salzsaurem Trichlormilchsäureimidoäther.

a) 5 g salzsaurer Imidoäther wurden im Destillationskolben mäßig erwärmt; es entwich ein Gas, das, in einer Kältemischung aufgefangen, sich als organische flüchtige Halogenverbindung, als Chloräthyl vom Siedepunkt 12° erwies. Der Rückstand im Kolben wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert; jedoch ergaben die C- und H-Bestimmungen zu hohe Werte für das Amid (theoretische Werte für C = 18,71% und H = 2,10%; gefundene Werte C = 20,90 % und H = 2,95 %).

b) Schließlich wurde die Destillation im Chlorwasserstoffstrom vorgenommen, wobei sich das HCl-Einleitungsrohr und das Thermometer fast auf dem Boden des Kölbchens befanden. Die Erhitzung des Kolbens fand im Paraffinbad statt, dessen Temperatur durch Rühren gleichmäßig gehalten wurde; zwischen 110 und 125° Innentemperatur stiegen Gasbläschen in großer Zahl auf. In einer der Vorlagen, die durch Kältemischung gekühlt war, wurde ein bei gewöhnlicher Temperatur flüchtiger halogenhaltiger Körper, Chloräthyl, nachgewiesen. Als selbst nach längerem Erhitzen auf 125° keinerlei Gasblasen mehr entwichen, wurde der Versuch abgebrochen. Der im Kölbchen zurückbleibende Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 86, resp. 90°. Aus 1 g salzsaurem Imidoäther wurden 0,7 g Trichlormilchsäureamid erhalten, das aus Benzol umkristallisiert den Schmp. 95/96° hatte.

Analysen:

I. 0,1388 g Subst. gaben 0,0942 g CO_2 u. 0,0251 g H_2O.

II. 0,1347 g „ „ bei 16° und 755 mm, corr. 745 mm, 8,6 ccm N_2.

Berechnet für $C_3H_4O_2NCl_3$	gefunden I	II
C = 18,71 %	18,51 %	—
H = 2,10 „	2,02 „	—
N = 7,30 „	—	7,39 %

Trockenes Erhitzen von Trichlormilchsäureamid.

a) Es wurden 1,5 g Amid im Destillationskolben, den kontinuierlich ein trockener CO_2-Strom durchstrich, erhitzt. Der Kolben befand sich in einem Luftbad. Die Temperatur innerhalb des Luftbades erreichte höchstens 80—90°. In vorgelegter Silbernitratlösung (1 g $AgNO_3$ in 5 ccm H_2O, 1—2 ccm verd. HNO_3) schieden sich große Mengen Silberchlorid ab. Der Inhalt des Kolbens machte einen wenig erfreulichen Eindruck; es war wohl vollständige Zersetzung eingetreten. Der Kolbenrückstand wurde mit trockenem Äther versetzt. Als man einige Tropfen dieser ätherischen Lösung mit alcoholischem Kali und einem Tropfen Anilin versetzte, verriet deutlicher Isonitrilgeruch die Anwesenheit von *Chloroform*. Diese *Reaktion* hatte *das Amid nicht* gezeigt.

b) Nun wurde 1 g Amid erhitzt. Durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen war neben dem Einleitungsrohr für den CO_2-Strom ein Thermometer bis nahezu auf den Boden des Kolbens eingeführt. Der Kolben befand sich in einem Glycerinbade, das mit einem Rührer auf gleichmäßiger Temperatur gehalten wurde. Das Thermometer des Bades und das im Kolben wichen anfänglich um 20—25° voneinander ab (das äußere zeigte die höhere Temperatur). Diese Differenz war bis zum Schmelzpunkt des Amids bei 95,96°

wesentlich vermindert (außen 100—102°); um 100° herum wurde die Temperatur einige Zeit konstant gehalten. Als keinerlei Chlorwasserstoffabspaltung wahrzunehmen war, wurde allmählich bis zu ca. 125° erwärmt, der Temperatur, bei der sich der salzsaure Imidoäther in Amid und Chloräthyl zerlegt. Schließlich wurde die Temperatur weiter gesteigert; selbst bis zu 140° war keine merkbare HCl-Abspaltung zu verzeichnen. Der Versuch wurde fortgesetzt in einem Bad von conc. Schwefelsäure. Bei 175° außen, ca. 180° innen, trat deutliche Chlorwasserstoffabspaltung auf, indem sich in der vorgelegten Silbernitratlösung der Niederschlag von AgCl zeigte. Bei 150° war Gelbfärbung des Amids eingetreten, die mit ansteigender Temperatur in Braun- und Schwarzfärbung überging. Die ätherische Lösung des Rückstandes zeigte, mit alkoholischem Kali und einem Tropfen Anilin versetzt, Isonitrilgeruch. Es lag also ein bei Behandlung mit alkoholischem Kali Chloroform abgebender Körper (polymeres Chloral?) vor. Dieser kann nicht das Ausgangsmaterial gewesen sein, da es keine Isonitrilreaktion gibt.

Der *Rückstand* wurde weiter zu behandeln versucht. Zunächst wurde er in Benzollösung mit Tierkohle auf dem Wasserbade gekocht, dann zur weiteren Reinigung in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuum auf dem Wasserbade eingeengt, der Rückstand in Äther aufzunehmen versucht, worin er sich teilweise löste. Aus dem Äther sowohl wie aus dem Alkohol wurde eine gelblich-braune, klebrige hygroskopische Masse gewonnen, die sich nicht weiter verarbeiten ließ.

Trichlormilchsäureamid + 1 Mol. Triäthylamin in Äther.

1 g Amid und 0,5 g Triäthylamin wurden zunächst ohne Lösungsmittel zusammengegeben. Doch als keine vollständige

Auflösung des Amids in Triäthylamin eintrat, wurde trockener Äther hinzugefügt. 9 Stunden lang wurde diese Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Es hatte sich ein klein wenig braune Masse abgeschieden, die sich über Nacht noch sehr vermehrte; es war also wohl eine Verharzung eingetreten. Der ätherische Abguß enthielt noch freies Triäthylamin. Die braune Masse wurde mit neuer Menge trockenen Äthers versetzt; auch bei Eiskühlung verblieb sie schmierig-flüssig. Es war auch hier anzunehmen, daß Zersetzung eingetreten war, da sich durch die Isonitrilreaktion *Chloroform* nachweisen ließ.

Trichlormilchsäureamid + 1 Mol. Triäthylamin in der Bombe.

2 g Amid wurden mit 1,2 g Triäthylamin eingeschlossen und im Bombenofen auf 105°, zum Schluß auf ca. 110° erhitzt. Der Bombeninhalt machte den Eindruck, als wenn Verkohlung eingetreten wäre. Beim Öffnen der Bombe entwichen Chlorwasserstoffdämpfe, die mit Ammoniak Salmiaknebel bildeten. Beim Versetzen mit trockenem Äther verblieben fast 3 g ungelöst, eine Menge, die der Gesamtmenge der Reaktionsprodukte ziemlich gleichkommt. Mit H_2O wurde Triäthylaminchlorhydrat vom Schmp. 252° herausgelöst. Der in Wasser unlösliche Rückstand war Kohle.

Trichlormilchsäureamid und 10%ige Natronlauge.

Ca. 3 g Amid wurden langsam in 30 ccm 10%iger Natronlauge (ca. 5 Mol.), die auf 60—70° erwärmt war, eingetragen. Es entwickelte sich Ammoniak, das mit HCl weiße Salmiaknebel gab. Nach kurzem Stehenlassen wurde die Reaktionslösung mit verdünnter Essigsäure schwach sauer gemacht und dann unter Umschütteln solange mit Chlor-

bariumlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr auf weiteren Zusatz entstand. Der Niederschlag wurde abgesogen und mit viel Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Die Ausbeute betrug ca. 1,5 g tartronsaures Barium.

Analyse:

0,3056 g wasserfreie Subst. gaben 0,2784 g Bariumsulfat.

Berechnet für $C_3H_2O_5Ba$	gefunden
53,79 % Ba	53,61 % Ba

Erhitzen von trichlormilchsaurem Natrium im CO_2-Strom.

2 g trichlormilchsaures Natrium, für sich selbst in CO_2-Atmosphäre erhitzt, zeigten um 100° eine deutliche Gasentwicklung; es wurde allmählich die Erhitzung bis ca. 120—130° fortgesetzt. Währenddessen ging ein Destillat über, das späterhin erstarrte. Die feste Masse dürfte nach ihrem Schmelzpunkt (rein 58°, gefunden 52°) Dichloracetaldehydhydrat gewesen sein.

Jetzt wurden 10 g Natriumsalz im CO_2-Strom erhitzt; das CO_2-Einleitungsrohr und das Thermometer waren ziemlich bis auf den Boden des Destillationskolbens eingeführt. Der Kolben befand sich in einem Paraffinbade. Schon bei 80° Innentemperatur begann ein Blähen mit gleichzeitiger Gasentwicklung, die zwischen 90 und 100° heftiger wurde. Die Temperatur wurde weiter gesteigert bis ca. 135°. Es ging ein klares Destillat über, das nach Dichloracetaldehyd roch und mit ammoniakalischem Silbernitrat den bekannten Silberspiegel zeigte. Nach Entfernung des Paraffinbades wurde der Destillationskolben (Thermometer vor dem Kühlrohr) mit freier Flamme erhitzt. So wurde in guter Ausbeute Dichloracetaldehyd erhalten, der in das Glyoxim und das Disemicarbazon

des dem Dichloracetaldehyd entsprechenden Dialdehyds (Glyoxals) übergeführt werden konnte.

Charakterisierung des Dichloracetaldehyds durch Glyoxim. 1,4 g Destillat wurden mit 1,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und wässeriger Sodalösung unter gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade angesetzt. Die Sodalösung wurde solange hinzugefügt, bis dauernde leicht alkalische Reaktion vorhanden war. Die gelinde Erwärmung wurde während dieser Zeit fortgesetzt. Anderntags wurde ausgeäthert und der Äther verdunsten lassen: es verblieb ein weißer Körper vom Schmelzpunkt 177—178°, Glyoxim.

Analysen:

I. 0,1191 g Subst. gaben 0,1182 g CO_2 und 0,0510 g H_2O.
II. 0,1249 g „ „ 33,9 ccm N_2 bei 15° und 749 mm.

Berechnet für $C_2H_4O_2N_2$	gefunden I	II
C = 27,27 %	27,07 %	—
H = 4,55 „	4,79 „	—
N = 31,82 „	—	31,71 %

Ferner wurde das Disemicarbazon des zugehörigen Dialdehyds darzustellen versucht, indem zu 1 g Destillat je 1,6 g Semicarbacidchlorhydrat und Natriumacetat, die in Wasser auf dem Wasserbade gelöst und gleich warm gemischt waren, unter Umschütteln hinzugefügt wurden. Sofort fiel ein gelber Niederschlag aus, der, nachdem er über Chlorcalcium im Exsiccator getrocknet war, bei 265—270° noch nicht geschmolzen war. Es lag also wohl Identität mit dem von Harries[1]) aus polymerem Glyoxal dargestellten Semicarbazon vor.

Stickstoffbestimmung: 0,0678 g Subst. gaben bei 15° und corr. 747 mm 28,5 ccm N_2.

Berechnet für $C_4H_8O_2N_6$	gefunden
48,89 % N	48,97 % N

1) B. 40, S. 171 (1907).

Erhitzen von Trichlormilchsäure im CO_2-Strom.

Durch einen Destillationskolben, in dem sich 10 g Trichlormilchsäure befanden, ging ein regelmäßiger, trockener CO_2-Strom. Das Einleitungsrohr und das Thermometer waren bis fast auf den Boden des Kolbens eingeführt. Die Erhitzung wurde im Paraffinbad vorgenommen; an Stelle des Paraffinbades wurde zum Schluß ein Luftbad genommen. Es war Silbernitrat, das mit HNO_3 versetzt war, vorgelegt; erst bei 130 bis 140° bildete sich ein Chlorsilberniederschlag. Doch war keinerlei Destillat bis ca. 200°, wo die ersten Tropfen übergingen, festzustellen. Im ganzen wurde ca. 1 g Destillat erhalten, das als Dichloracetaldehyd charakterisiert wurde (wie oben).

Anmerkung: Die Trichlormilchsäure wurde durch Verseifung des Chloralcyanhydrins gewonnen. Um die gewöhnliche Methode zur Darstellung von Chloralcyanhydrin mit freier Blausäure zu umgehen, wandte ich folgendes Verfahren an: Die Bisulfitverbindung des Chlorals wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und eine molekulare Menge einer wäßrigen Lösung von Cyankalium allmählich unter Kühlen zutropfen lassen. Durch Ausäthern und Destillieren im Vakuum wurde das Nitril in guter Ausbeute erhalten.

Erhitzen von Trichlormilchsäureester.

7,5 g Ester wurden in einem Destillationskolben mit hochangesetztem Destillationsrohr im CO_2-Strom erhitzt. Vorgelegt war eine 7—8 g Silbernitrat enthaltende Lösung. Nach mäßigem Erwärmen schied sich AgCl ab, und zwar fast die für 1 Mol. HCl berechnete Menge (5,6 g). Der Kolbenrückstand sah sehr verharzt aus, ließ aber noch kristalline Struktur erkennen. Er wurde aus Ligroin umkristallisiert und zeigte

den Schmelzpunkt 65/66°, war also Ausgangsmaterial. Da Dichlorbrenztraubensäureester nicht beobachtet werden konnte, mußte der Chlorwasserstoff aus dem völlig zersetzten Teile des Trichlormilchsäureesters herrühren.

Ein zweiter Versuch wurde mit 10 g Ester angestellt. Diesmal wurde das Ansatzrohr senkrecht gestellt. Nach längerer Erwärmung wurde das Reaktionsprodukt der Vakuumdestillation unterworfen, und so wurden 7—8 g Ester zurückgewonnen. Die Schmelzpunktbestimmung ergab nämlich 65—66°.

Acetylchloralcyanhydrin + Triäthylamin in ätherischer Lösung.

Das Acetylchloralcyanhydrin wurde nach den Angaben von Pinner und Fuchs hergestellt[1]). 8 g reines (durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum von Wasser vollständig befreites) Acetylchloralcyanhydrin, das mit 32 g trockenem Äther verdünnt war, wurden zu einer Lösung von 4 g Triäthylamin in 40 g trockenem Äther langsam zutropfen lassen; mit jedem Tropfen entstand ein Niederschlag von Triäthylaminchlorhydrat. Die Reaktionsmischung wurde nach beendigtem Eintropfen kurze Zeit sich selbst überlassen. Von der ätherischen Lösung wurden nach Waschen mit trockenem Äther 5,2 g Triäthylaminchlorhydrat vom Schmp. 252° abfiltriert. Das ätherische Filtrat wurde durch Destillation auf dem Wasserbade bei mäßiger Wärme von Äther zu befreien versucht: dies schien zunächst zu gelingen, bis auf einmal stürmische Zersetzung eintrat. Ein Rest ätherischen Filtrats wurde im Vakuum in CO_2-Atmosphäre eingeengt, und das verbleibende Öl mit Alkohol und Wasser gekocht; es gab

1) B. 10, S. 1059 (1877).

deutlich Blausäure ab. Nachdem Essigester und Alkohol abdestilliert waren, ging schließlich ein Destillat vom Sdp. 150—160° — Dichloressigester Sdp. 158° — über.

Acetyltrichlormilchsäure + 1 Mol. Triäthylamin in ätherischer Lösung.

Die Acetyltrichlormilchsäure wurde aus Trichlormilchsäure und Essigsäureanhydrid nach Pinner und Fuchs[1]) dargestellt. Ca. 4,5 g aus Benzol gewonnene Acetyltrichlormilchsäure wurden mit molekularer Menge Triäthylamin (2 g) in ätherischer Verdünnung längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Die Ausbeute an Chlorhydrat (Schmp. 252°) war quantitativ. Aus dem Äther wurde ein Öl gewonnen, das nach Verkochen mit H_2O nach Dichloracetaldehyd roch und dann mit ammoniakalischem Silbernitrat den bekannten Silberspiegel zeigte.

Chloralurethan + Triäthylamin in der Bombe.

12 g Chloralurethan wurden mit 5,3 g Triäthylamin in der Bombe eingeschlossen. Diese wurde 4 Stunden lang erhitzt, während der letzten 2 Stunden auf ca. 85°. Als die Bombe geöffnet wurde, zeigte sie einen starken Druck. Freies Triäthylamin war noch vorhanden; an Chlorhydrat wurden noch nicht einmal ganz 4 g festgestellt, während ca. 7 g zu erwarten waren. Außerdem muß noch bemerkt werden, daß das Chlorhydrat nicht völlig weiß zu erhalten war. Dies war wohl auf die eingetretene Verharzung des Bombeninhalts zurückzuführen.

---

1) B. 10, S. 1061 (1877).

Chloraldiacetat + Triäthylamin.

Das Chloraldiacetat wurde nach V. Meyer[1]) dargestellt. 10 g im Vakuum bei 108—110°/13 mm übergehendes Chloraldiacetat wurden mit 4 g Triäthylamin (1 Mol.) in der Bombe bis auf 110° erhitzt. Nach Aufnahme des Reaktionsproduktes in trockenem Äther erhielt ich mehr als 7 g in Äther unlösliche Substanz. Nach den angewandten 4 g Triäthylamin hätten höchstens 6 g Triäthylaminchlorhydrat vorliegen dürfen. Der wässerige Auszug der in Äther ungelöst gebliebenen Substanz wurde eingedampft; so gelangte ich zu gut 5 g Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 252°. Das, was sich in Wasser nicht löste, war Kohle. Der Ätherextrakt wurde vom Äther befreit und im Vakuum destilliert. Ich gewann 2 Fraktionen: Die erste bei 13—14 mm und 30—40° war Essigsäureanhydrid; sie wurde auf etwaige Anwesenheit von Ameisensäure geprüft. Zu diesem Zwecke wurde sie mit Quecksilberchloridlösung versetzt, worauf sich bei Anwesenheit von Ameisensäure Quecksilberchlorür hätte ausscheiden müssen, was jedoch nicht geschah. Die zweite Fraktion bei 108°/12 mm war unverändertes Ausgangsmaterial.

1) Ann. 171, S. 73.

Lebenslauf.

Ich, Christian Diebel, evang. Konfession, bin am 11. August 1888 zu Mainz geboren, bin preußischer Staatsangehöriger. Pfingsten 1900 trat ich in die Quinta des Realgymnasiums zu Iserlohn ein, das ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Meine ersten beiden Semester (S.S. 08 und W.S. 08/09) verbrachte ich in Göttingen, das dritte Semester (S.S. 1909) in München; seit Herbst 1909 studierte ich wieder an der Georg-August-Universität zu Göttingen, an der ich das Verbandsexamen ablegte. Während des Sommersemesters 1911 (Mai bis August) war ich gleichzeitig als Assistent im Chemischen Institut der Kgl. Forstakademie Hann.-Münden tätig bei Herrn Prof. Dr. Paul Ehrenberg; und März und April 1912 bei demselben im agrikulturchemischen Institut der Universität Göttingen.

Ich habe Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten besucht:

in München: v. Baeyer, Dieckmann, Graetz, Hoffmann, v. d. Leyden, Rothenbücher, Rothpletz;

in Göttingen: Borsche, Bousset, Coehn, Cramer †, Frensdorff, v. Hippel, Körte, Kötz, Madelung, Minkowski †, Müller, Pompeckj, Prandtl, Reinach, Riecke, C. Runge, Schwarzschild, Tammann, Toeplitz, Wallach, Weissenfels, Wiechert, Zsigmondy.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.